

애질런트 멀티모드 주입구를 이용한 환경 준휘발성 물질의 최고 감도 분석

응용 자료

환경

저자

Mike Szelewski
Agilent Technologies, Inc.
2850 Centerville Road
Wilmington, DE 19809-1610
USA

개요

매우 낮은 농도의 준휘발성 물질 분석은 분석물질의 활성, 바탕 오염 및 기기 감도로 인한 까다로운 문제입니다. 분석법 요건은 세계적으로 다양하지만, 1 μ L 주입 및 전체 스캔 데이터 수집을 일반적으로 명시하고 있습니다. 냉각 비분할 또는 대용량 주입 기능을 가진 애질런트 멀티모드 주입구를 사용하여 가장 낮은 검출 한계를 실현할 수 있습니다.



Agilent Technologies

서론

저농도 준휘발성 물질 분석은 먹는 물 또는 수원(水源)의 산, 염기, 중성 물질 및 농약의 동시 측정에 사용됩니다. 대부분의 실험실은 25~40분의 크로마토그래피 분석 시간으로 >100종의 화합물을 분석합니다. C18 디스크 또는 카트리지를 사용한 액체-고체 추출(LSE)로 시료 추출을 수행합니다. Dichloromethane과 같은 용매를 이용한 액체-액체 추출의 대체 기법입니다. 추출물 주입은 USEPA Method 525.2와 같이 일반적으로 사용되는 분석법에 명시된 대로, 전체 스캔 모드의 질량 분석기(MSD)를 이용하여 1µL 가열 비분할로 실행됩니다[1].

감도는 실험실 성능 향상에 도움이 됩니다. 그것은 시료 전 처리, 주입된 추출 부피, 기기 튜닝, 신호 수집 및 전반적인 시스템 활동에 영향을 받을 수 있습니다. 이전의 발행물은 활성도, 직선성, 속도, 생산력 및 대용량 주입에 초점을 두었습니다[각각 2~6]. 감도는 이 모든 것의 한 요소이며, 많은 경우의 트레이드 오프(trade-off)입니다.

최상의 신호 대 잡음비(S/N)로 설명되는 최대 감도는 대개 주입구 및 주입 기법과 관련됩니다. 애질런트 멀티모드 주입구(MMI)는 가열 비분할(HSL), 냉각 비분할(CSL) 또는 대용량 주입(LVI)을 위해 설계되었습니다[7]. 본 응용 자료는 MMI를 사용한 준휘발성 화합물 분석을 설명합니다.

기기 운용 파라미터

권장 기기 운용 파라미터는 표 1과 같습니다. 이것은 시작 조건이며 최적화가 필요할 수 있습니다. 최고 감도를 위해, 최대량의 분석물질을 컬럼에 전달하는 파라미터를 선택하여야 합니다. 또한, 감도는 거의 먼저 활성 분석물질에 의해 손실되므로, 전체 시스템은 비활성이어야 합니다.

표 1. 가스 크로마토그래피 및 질량 분석기 조건

GC:	Agilent Technologies 7890A		
주입구:	전자적 기체역학 제어(EPC) MMI		
가열 비분할 모드 주입구 파라미터			
승온 속도:	°C/분	다음 온도°C	유지(분)
초기		280	0.00
퍼지 시간:	0.75분		
냉각 비분할 모드 주입구 파라미터			
승온 속도	°C/분	다음 온도°C	유지(분)
초기		20	0.05
단계 1		300	280
퍼지 시간:	1.75분		
용매 배출 모드 주입구 파라미터			
승온 속도:	°C/분	다음 온도°C	유지(분)
초기:		-10	0.60
단계 1:		300	280
퍼지 시간:	2.4분		

배출 유속:	200mL/분		
배출 압력:	0.6분까지 0.0psi		
일반 주입구 파라미터			
극저온:			
극저온 사용 온도:	100°C		
극저온 타임아웃:	5.00분(켜짐)		
극저온 오류:	켜짐		
압력:	17.292psi(켜짐)		
퍼지 유속:	50.0mL/분		
총 유속:	53.9mL/분		
가스 절약:	꺼짐		
가스 유형:	헬륨		
MMI 라이너	Agilent Helix, single taper, p/n 5188-5397		

오븐:	240V		
오븐 승온 속도:	°C/분	다음 온도°C	유지(분)
초기:		40	2.50
단계 1:		25	320
총 분석 시간:	18.5분		
평형 시간:	0.5분		
오븐 최고 온도:	325°C		

컬럼:	Agilent Technologies DB 5 MS UI, p/n 121-5523 UI		
길이:	20.0m		
내경:	0.18mm		
필름 두께:	0.36µm		
모드:	일정 유속		
압력:	17.292psi		
공칭 초기 유속:	0.864mL/분		
주입구:	전면		
배출구:	MSD		
배출구 압력:	진공		

RTL:	시스템 머무름 시간 고정 Phenanthrene-d10, 11.000분		
-------------	---	--	--

전면 주입기:	Agilent Technologies 7693A		
----------------	----------------------------	--	--

가열 및 냉각 비분할 모드의 주입기 파라미터

주입 부피:	1.0µL
시린지 크기:	10µL
플러저 속도:	빠름
세척 부피:	3µL

용매 배출 모드의 주입기 파라미터

주입량:	25µL
시린지 크기:	50µL
세척 부피:	15µL
용매 세척 추출 속도:	1500µL/분
용매 세척 분주 속도:	30000µL/분
시료 세척 빼냄 속도:	1500µL/분
시료 세척 분주 속도:	30000µL/분
주입 분주 속도:	50µL/분

일반 주입기 파라미터

시료 세척:	1
시료 펌프:	2
주입 전 용매 A 세척:	0
주입 전 용매 B 세척:	1
주입 후 용매 A 세척:	3
주입 후 용매 B 세척:	2

점도 지연:	1초
주입 전 유지 시간:	0분
주입 후 유지 시간:	0분
MSD:	Agilent Technologies 5975C, triple-axis 검출기
Drawout 렌즈:	3mm standard aperture drawout lens
용매 지연:	3.5분
낮은 질량:	35amu
높은 질량:	550amu
임계값:	5
샘플링:	1
사중극자 온도:	180°C
이온화원 온도:	300°C
이송 라인 온도:	280°C
튜닝 유형:	Autotune
EMV 모드:	게인 계수=1

검량 표준물질

Ultra Scientific, North Kingstown, RI. 18종 분석물질을 포함한 사용자 정의 혼합물 모든 희석 및 내부/대체 표준물질(IS/SS) 추가는 자동 독립형 이중 타워 7693A-7890A 시스템을 사용하여 dichloromethane에서 수행하였습니다. 결과 농도 수준은 10, 5, 2, 1, 0.5, 0.2 및 0.1ppm(ng/μl)이었습니다. 각 수준은 각각 5ppm에서 7개의 IS/SS를 스파이킹하였습니다. 그런 다음, 각 라벨을 dichloromethane에서 1:100으로 희석하여, 50ppb에서 IS/SS로 7개 농도 수준 100, 50, 20, 10, 5, 2, 1ppb(pg/μL)을 얻었습니다.

많은 분석자들은 온도 프로그래밍 기화 주입구(PTV)의 사용을 용매 배출(SV) 모드에서의 LVI 기능 만으로 연관합니다[4]. LVI는 보다 낮은 검량 수준을 가능하게 하지만, 용매 제거 동안 화합물 회수율의 최적화를 위해 분석법 개발은 필수입니다. 또한, LVI는 보다 많은 매질 주입으로 인한 화학적 노이즈로 S/N이 개선되지 않을 수 있습니다. 애질런트 MMI는 PTV이며, 본 연구에서 사용한 "냉각" 비분할과 같은 기존과 다른 운용 모드를 갖추고 있습니다. 일반적인 가열 비분할 주입구를 대신하는 냉각 주입구의 비분할 주입은 다음과 같은 장점을 제공합니다:

- 용매 팽창 최소화로 분석물질의 라이너 밖 이동으로 인한 금속 표면 접촉을 방지하여 분해 최소화.
- 가장 낮은 온도에서의 분석물질 기화로, 분해 최소화.
- 먼저, 휘발성 용매를 컬럼에 전달. 용매 배출 없는 2-5μL 주입은 분석물질의 피크 모양을 개선합니다.

그림 1은 MMI 온도, 유속 및 오븐 프로그램입니다. 0.05분의 빠른 주입 동안, MMI는 dichloromethane 용매의 비점 (39.8°C) 이하 온도인 20°C를 유지합니다. 주입 후, MMI는 280°C로 신속하게 가열되어 분석물질을 컬럼으로 전달합니다. 비분할 시간 마지막(1.75분)에, 주입구를 50mL/분으로 퍼지합니다. MMI 프로그램 속도는 조절 가능하며, 다양한 속도를 적용할 수 있습니다.

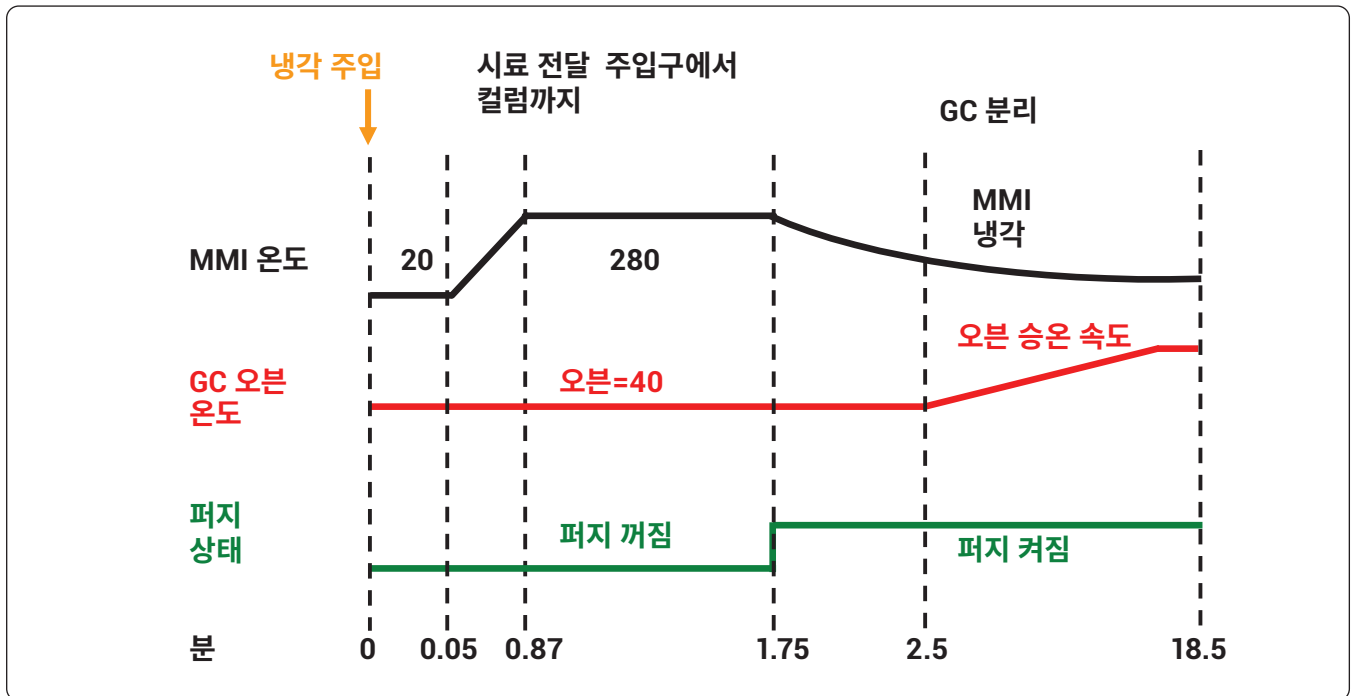


그림 1. MMI 냉각 비분할과 SV- 온도 및 유속 프로그램

MMI의 주요 장점은 HSL, CSL 및 LVI-SV 모드에 동일한 라이너를 사용할 수 있다는 것입니다. 이는 분석법 개발 시간을 획기적으로 줄입니다. 예전처럼, 훨씬 작은 부피의 라이너를 사용하는 두 번째 주입구로 컬럼을 옮길 필요가 없습니다. 주입구 파라미터 변경이 하드웨어 변화 없이 가능합니다. 가능한 최단 개발 시간으로 최고 감도를 실현합니다.

나선형 주입구 라이너, 5188-5397은 니들 끝에서 주입구 바닥까지의 시야를 차단하고 비활성화합니다. 이는 HSL 및 CSL 모드에서 중요합니다. 주입구 가열 시, 액체는 주입구 바닥에 닿지 않아야 하며 분석물질의 분해를 최소화해야 합니다. 활성 화합물의 분해 원인이 될 수 있는 유리솜을 포함하지 않습니다. 이 라이너는 2~5µL 냉각 주입 부피를 빠르게 수용할 수 있는 충분한 용량을 가지고 있습니다.

LVI-SV 모드는 냉각 비분할 주입의 확장입니다. 느린 주입 속도는 용매의 기화 및 배기를 가능하게 합니다. 주입구는 낮은 온도를 유지하여, 최초 용리 분석물질의 손실을 방지합니다. 대부분의 휘발성 화합물과 용매의 비점 차이는 최소 100°C, 가급적 150°C이어야 합니다.

각 주입 모드는 주입구 가열 및 주입 시간으로 인해 서로 다른 퍼지 시간(비분할 시간)을 필요로 합니다. 각 모드에서 주입구는 최소 0.75분 동안 최종 온도를 유지합니다.

MMI 파라미터와 오븐 프로그램의 관계는 그림 1과 같습니다. 오븐은 40°C로 시작하여, 주입 주기와 비분할 모드로 분석물질이 컬럼으로 전달되는 동안 유지됩니다. 이후, 오븐은 320°C로 프로그래밍됩니다. 이 시스템은 LVI-SV 모드에서 초기 2.5분의 유지 시간이 필요한 머무름 시간 고정(RTL)을 사용합니다. 주입구/주입 모드에 관계없이 고정된 머무름 시간을 유지합니다.

Agilent J&W DB-5ms Ultra Inert 컬럼은 비활성으로 설계되어, 본 분석법에 매우 적합합니다. 이러한 보다 짧고 작은 내경의 컬럼은 더욱 빠른 분석과 더욱 두꺼운 필름의 우수한 기능으로 환경 실험실에서 인기를 얻고 있습니다. 이 컬럼은 피크 모양 및 감도 유지를 위해 일정 유속 모드, 0.86mL/분으로 실행되었습니다.

시스템의 RTL은 11.000분, Phenanthrene-d10였습니다. 특히, Deconvolution Reporting 소프트웨어(DRS)와 함께 사용하면, RTL로 보다 쉬운 화합물 식별이 가능해집니다. 컬럼 클리핑 후, 고정 표준물질을 재분석하는 것이 이동한 피크 시간을 회복하는 데 필요한 전부입니다. 정량 데이터베

이스 항목, 적분 이벤트 및 선택 이온 모니터링(SIM) 그룹의 시간을 변경할 필요가 없습니다. RTL의 다양한 이점을 상세히 설명하는 추가 RTL 응용 자료는 www.agilent.com/chem에서 확인할 수 있습니다.

최고 감도를 위해 기본 3mm drawout 렌즈를 사용하였습니다. 이전 연구에서는 옵션인 6mm 렌즈를 사용하여, 넓은 검량 범위에 걸쳐 향상된 직선성을 보여주었습니다[2]. 6mm 렌즈 사용으로 일반적인 S/N의 2~5배 손실을 보일 수 있습니다.

일반적인 230~250°C 범위의 이온화원 온도 대신 300°C를 사용했습니다. 이 높은 온도는 피크 테일링 최소화를 위해 사용되며, 다환 방향족 탄화수소(PAH)의 감도를 향상합니다[5].

화합물의 하위 집합은 USEPA 525에서 가져왔으며, 이것은 저농도 분석을 수행하는 전 세계 실험실의 관심있는 대표적인 분석물질입니다. USEPA 8270 목록은 고매질의 높은 농도인 표적 화합물을 포함한 폐기물 시료를 명시하고 있어, 비교가 어려우므로 사용하지 않았습니다. 고체 및 폐기물 시료의 감도 향상을 위한 최선의 방법은 추출 cleanup입니다.

표준물질은 0.01~10ppm이며, 내부 표준물질(ISTD) 및 대체 표준물질(SS) 5ppm을 포함합니다. LVI-SV에 사용한 낮은 작업 범위에 대해, ISTD 및 SS 50ppb를 이용하여 이러한 각 항목을 1:100으로 희석하면 0.1~100ppb 범위로 산출됩니다. 독립형 Agilent 7890A GC 시스템에 구성된 Agilent 이중 타워 7693 자동 시료 주입기 시스템으로 모든 희석을 수행하였습니다. 자동 시료 주입기 전면과 후면의 각각 10µL와 500µL 시린지를 이용하여 300µL 인서트와 있는 2mL 바이알에서 표준물질을 전처리했습니다.

결과

선택한 분석물질 1ppm(1ng/µL)의 CSL 및 HSL 데이터 비교는 표 2와 같습니다. 추출 이온 리스트로 각 분석물질의 S/N를 계산하였습니다. CSL:HSL의 S/N 비율 값은 마지막 열에 나와 있습니다. Fluorene 및 Aldrin과 같은 비활성 화합물은 S/N 또는 감도에서 >30% 증가하였습니다. CSL을 이용하면, 더 많은 분석물질이 컬럼과 MSD에 도달합니다. 활성 화합물, Endrin과 DDT는 감도가 50% 향상하였습니다. 가장 활성이 높은 화합물, Pentachlorophenol은 100% 이상의 감도를 나타냅니다. 이러한 감도 향상은 보다 약한 기화인 CSL이 주입구로 더 많은 분석물질을 전달함을 입증합니다.

표 2. 냉각 비분할 vs 가열 비분할 주입을 이용한 신호 대 잡음 개선

	RT	질량	비율 냉각 S/N: 가열 S/N
Fluorene	11.152	166	1.36
Aldrin	15.205	66 263	1.33 1.33
Mevinphos	9.338	127	1.33
Pentachlorophenol	12.989	266	2.19
Endrin	17.600	263	1.48
p,p'-DDT	18.600	235	1.51

그림 2에는 1ppm을 HSL 및 CSL로 분석한 18종 화합물의 원래 면적 비교가 용리 순서대로 나와 있습니다. 내부 표준 물질 및 대체 표준물질은 포함하지 않습니다. 첫 번째 파란 막대는 냉각 비분할 1 μ L 주입과 가열 비분할 1 μ L 주입의 원래 면적 비율입니다. Isophorone 및 aldrin과 같은 비활성 화합물은 보다 큰 감응을 보입니다. 2~5번째 막대는

냉각 비분할 2, 3, 4, 5 μ L 주입과 가열 비분할 1 μ L 주입의 원래 면적 비율입니다. 이들은 1 μ L로 표준화되었습니다. Isophorone 및 aldrin과 같은 비활성 화합물의 비율은 일정합니다. 이것은 CSL을 사용하여 보다 많은 주입으로 일관된 성능을 실현하고 검출 한계를 줄일 수 있음을 보여줍니다.

활성 화합물, Pentachlorophenol이 가장 좋은 예입니다. CSL과 HSL의 비교에서, 파란 막대는 ~180%의 감응 향상을 보입니다. 2 μ L 주입은 250% 이상의 감응을 보이며 3, 4 또는 5 μ L 주입은 일관된 감응을 보입니다. 활성 화합물에서는 보다 많은 시료의 컬럼 도입 및 주입구 활성 감소의 이점이 있습니다.

최대 3 μ L의 모든 화합물에서는 피크 모양이 우수하며, 4 μ L 일부와 5 μ L 대부분에서는 왜곡됩니다. 쉬운 적분을 위해, 3 μ L 주입 부피를 일반적으로 사용할 수 있습니다. 1,3-dimethyl-2-nitrobenzene의 총 이온 크로마토그램은 그림 3에 예시로 나와 있습니다. 최악의 감응은 1 μ L HSL, 검은 실선입니다. 4 μ L CSL 수준 시작점에서 일부 왜곡된 피크 모양을 확인할 수 있습니다.

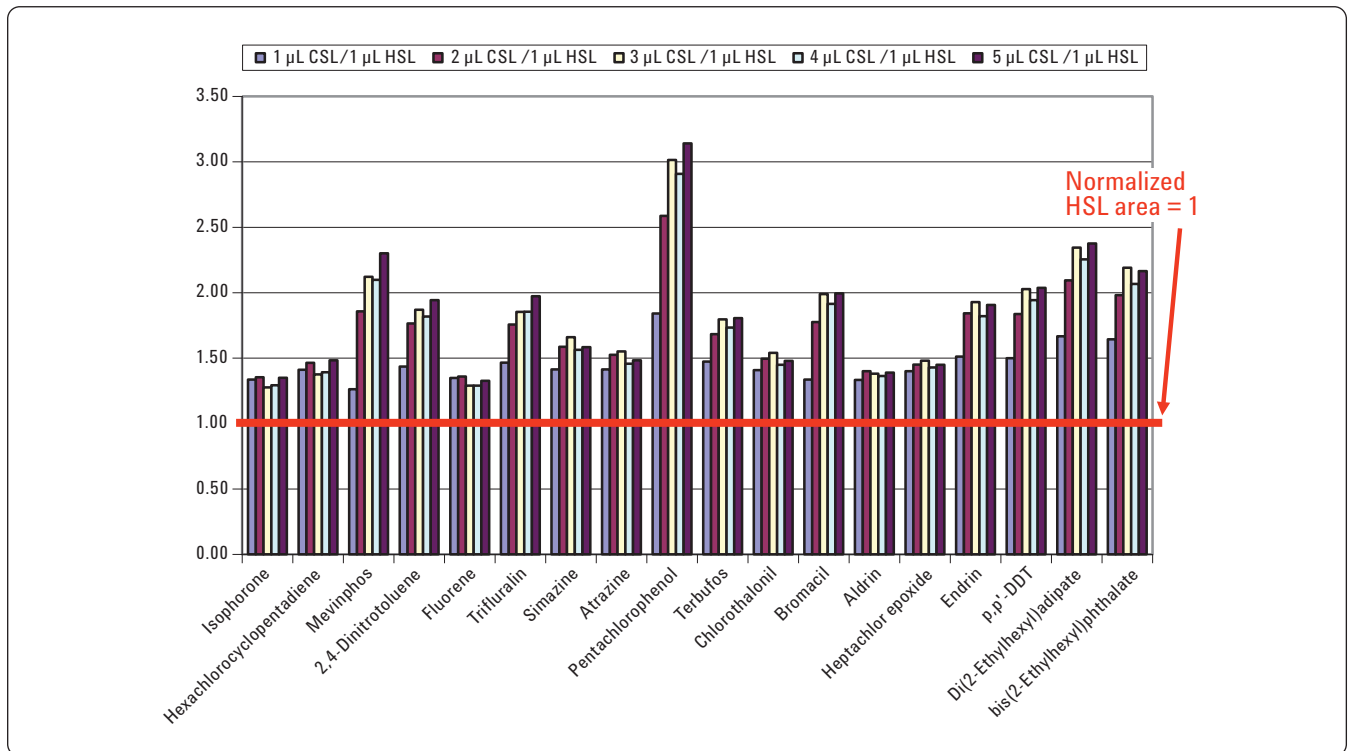


그림 2. 1~5 μ L CSL : 1 μ L 가열 SL의 원래 면적 비율

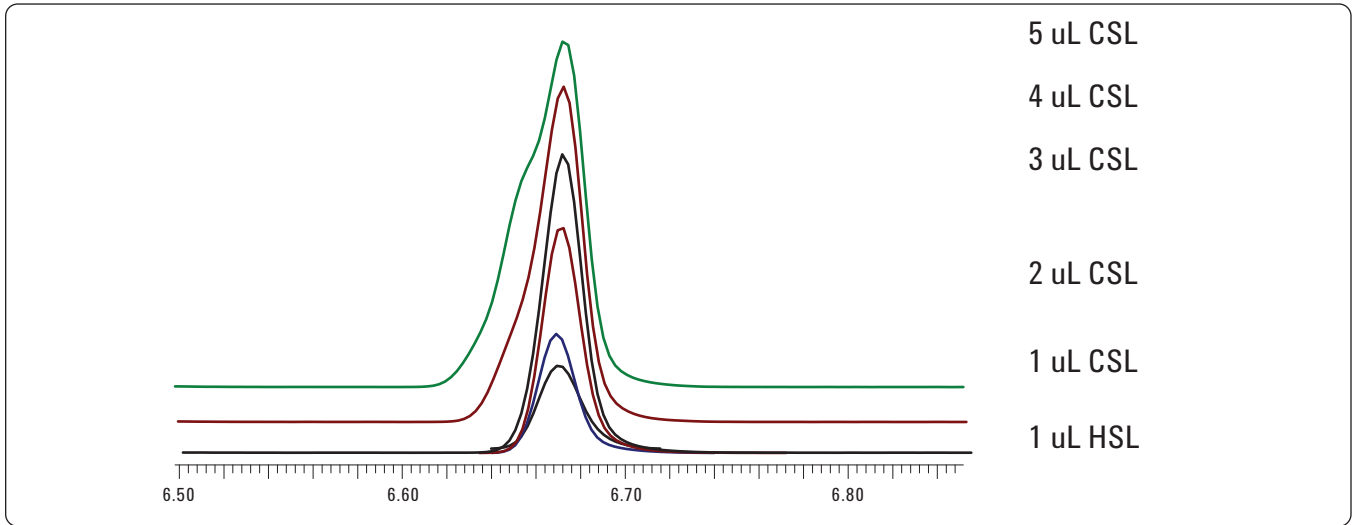


그림 3. 1,3-dimethyl-2-nitro-benzene TIC. 간단한 확인을 위한 4, 5uL 극미량 오프셋

표1에 기술된 대로, 100배 낮은 희석 세트와 7693A 자동 시료 주입기를 사용하여 7개 수준 검량 세트를 전처리했습니다. 0.1~10ppm 표준물질을 HSL(1μL)과 CSL(3μL) 모두에서 분석했습니다. 곡선 면적으로 각 레벨의 상대 반응 계수(RRF)를 계산했습니다. RRF의 상대 표준 편차(%RSD)를 계산하고 표준화한 비교는 그림 4와 같습니다. 파란 막대는

HSL, 빨간 막대는 CSL, 노란 막대는 25μL LVI-SV입니다. LVI-SV 검량 범위는 1~100ppb였습니다. ISTD %RSD는 원래 면적에 기초하며, 다양한 주입 기법에서 매우 일관적입니다. ISTD 및 SS의 %RSD는 모두 10% 미만이며, 7693A 시료 전처리의 정확도 및 정밀도를 입증합니다.

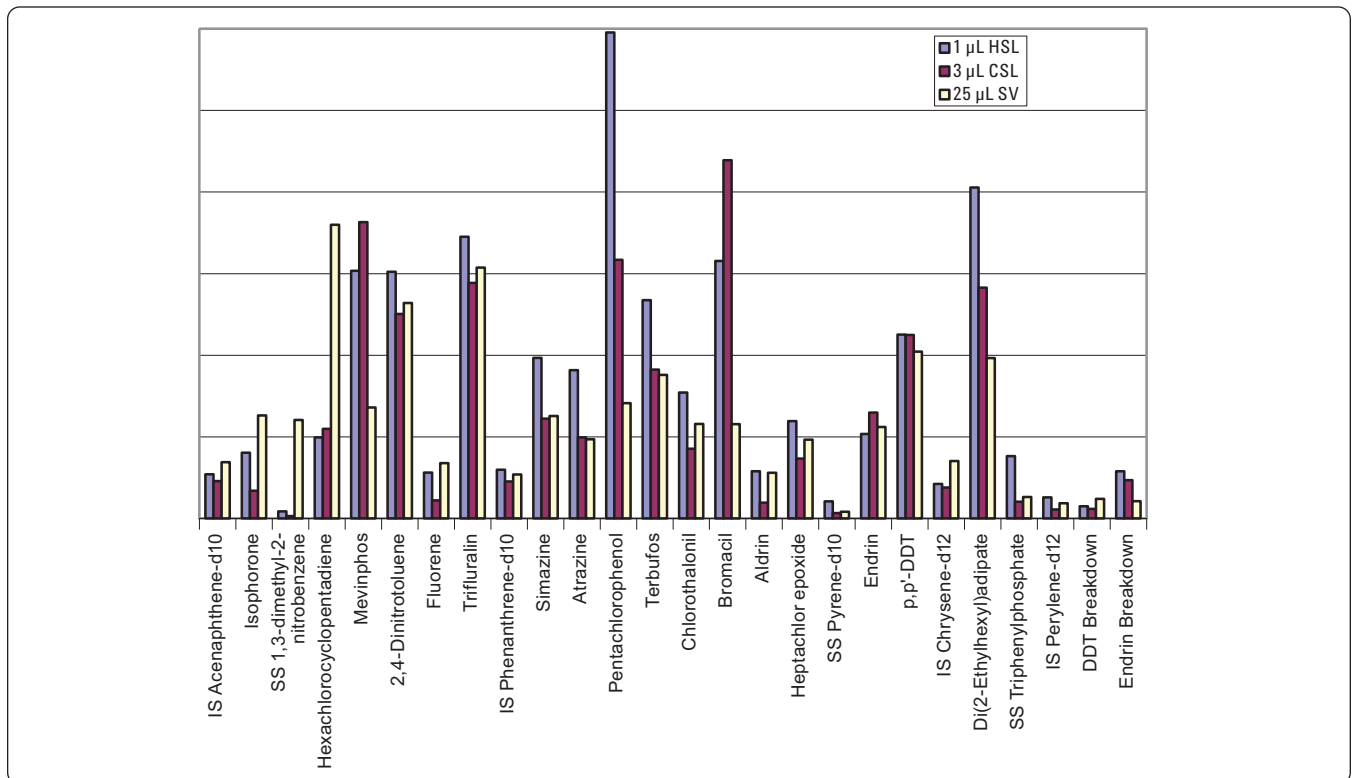


그림 4. HSL, CSL 및 LVI-SV의 비교, 7개 수준 검량의 표준화된 %RSD

Simazine, atrazine, pentachloro-phenol 및 terbufos와 같은 활성 화합물은 CSL 사용 시 %RSD의 상당한 향상을 보입니다. "점성" 화합물로 알려진 phthalate와 adipate도 %RSD가 향상하였습니다. Bromacil은 보통 컬럼 앞에 붙어 반응이 좋지 않은 화합물입니다. 그것의 냉각 비분할에서의 피크 모양은 가열 비분할에서 보다 더 나쁩니다. 이것의 정확한 원인은 알려지지 않았지만, 사용한 나선형 라이너의 반응일 수 있습니다.

Endrin과 DDT의 분해는 마지막 2개 데이터 세트에 나타납니다. 이것은 7개 검량 수준에 대한 평균 분해%입니다. MMI 및 비활성 나선형 라이너 사용한 모든 주입 기법은 우수한 결과를 보였습니다.

LVI-SV의 %RSD는 대부분 화합물의 CSL 값과 유사하며, 몇몇 화합물은 더 높았습니다. 이는 낮은 검량 범위와 초기 용리물에 영향을 주는 컬럼의 과량 용매 때문에 발생할 수 있습니다. 직선성은 여전히 우수하며, 검출 한계는 가열 비분할의 값에 비해 최소 25배 이상 낮습니다.

결론

기존의 준휘발성 물질 분석법을 변경하여 더 우수한 기기 검출 한계를 달성할 수 있습니다. 멀티모드 주입구는 최소한의 분석법 개발 시간으로 냉각 비분할 주입을 제공합니다. 더 많은 분석물질의 컬럼 도달과 활성 화합물 분해 감소로 고온 비분할에 비해 검출 한계가 낮아집니다. 용매 배출 기능을 갖춘 대용량 주입은 감도를 보다 극대화할 수 있습니다. 분석자는 컬럼 이동 없이, 분석법 개발을 보다 빨리 할 수 있어, 생산력을 크게 향상합니다.

참고 문헌

1. USEPA Method 525.2 is available from different sources listed on this website. www.epa.gov/OGWDW/methods/where.html
2. M. Szelewski, B. Wilson and P. Perkins, "Improvements in the Agilent 6890/5973 GC/MSD System for Use with USEPA Method 8270," Agilent Technologies, publication 5988-3072EN, www.agilent.com/chem.
3. M. Szelewski, "Fast Semivolatiles Analysis Using the Agilent Technologies 6890/5973 inert GC/MSD," Agilent Technologies, publication 5989-0207EN, www.agilent.com/chem.
4. M. Szelewski, "Part-per-Trillion Calibration of Semivolatiles Using LVI-PTV-GC/MSD," Agilent Technologies, publication 5989-6589EN, www.agilent.com/chem
5. M. Szelewski, "Synchronous SIM/Scan Low-Level PAH Analysis Using the Agilent Technologies 6890/5975 inert GC/MSD," Agilent Technologies, publication 5989-4184EN, www.agilent.com/chem.
6. M. Szelewski, "Femtogram GC/MSD Detection Limits for Environmental Semivolatiles Using a Triple-Axis Detector," Agilent Technologies, publication 5989-8342EN, www.agilent.com/chem
7. "Agilent Multimode Inlet for Gas Chromatography," Agilent Technologies, publication 5990-3954EN, www.agilent.com/chem

자세한 정보

애질런트 제품과 서비스에 대한 더 자세한 정보는 www.agilent.com/chem을 방문하십시오.

www.agilent.com/chem

애질런트는 이 문서에 포함된 오류나 이 문서의 제공, 이행 또는 사용과 관련하여 발생한 부수적인 또는 결과적인 손해에 대해 책임을 지지 않습니다.

이 발행물의 정보, 설명 및 사양은 사전 공지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc., 2009
2009년 6월 16일
한국에서 인쇄
5990-4199KO

서울시 용산구 한남대로 98, 일신빌딩 4층 우)04418
한국애질런트테크놀로지스(주) 생명과학/화학분석 사업부
고객지원센터 080-004-5090 www.agilent.co.kr



Agilent Technologies